

00/4-3804/A

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-42985

⑪ Int. Cl.³

D 06 P 1/38

C 09 B 62/525

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月10日

6859-4H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 反応性アントラキノン化合物を用いる天然又は合成繊維の染色法

⑯ 特 願 昭55-115948
 ⑯ 出 願 昭55(1980)8月25日
 ⑯ 発 明 者 山村重夫
 与野市上落合1039
 ⑯ 発 明 者 大竹秀夫
 大宮市北袋2-336

⑯ 発 明 者 宮本正勝
 大宮市北袋2-336
 ⑯ 発 明 者 山田泰司
 大宮市大谷17502-404
 ⑯ 出 願 人 日本化薬株式会社
 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
 ⑯ 代 理 人 弁理士 竹田和彦

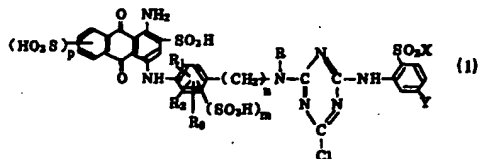
明 細 書

1. 発明の名称

反応性アントラキノン化合物を用いる天然又は合成繊維の染色法

2. 特許請求の範囲

(1) 遊離酸の形で式



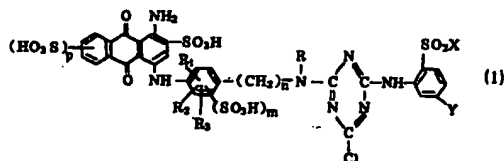
(式中 R_1, R_2, R_3 は H, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 又はハロゲンを表わし、 R は H, CH_3 又は C_2H_5 を表わし、 X は β -スルファートエチル、 β -チオスルファートエチル、 β -ホスファートエチル、 β -クロルエチル又はビニルを表わし、 Y は H, Cl 又は SO_3H を表わす。

P は 0 又は 1、 m は 0、1 又は 2、 n は 0 又は 1 を表わす。)

で表わされる反応性アントラキノン化合物を

3. 発明の詳細な説明

本発明は遊離酸の形で式



(式中 R_1, R_2, R_3 は H, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 又はハロゲンを表わし、 R は H, CH_3 又は C_2H_5 を表わし、 X は β -スルファートエチル、 β -チオスルファートエチル、 β -ホスファートエチル、 β -クロルエチル又はビニルを表わし、 Y は H, Cl 又は SO_3H を表わす。

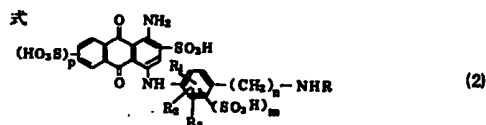
P は 0 又は 1、 m は 0、1 又は 2、 n は 0 又は 1 を表わす。)

で表わされる反応性アントラキノン化合物を用いる天然又は合成繊維の染色又は捺染法に関する。

本発明の化合物は遊離酸の形で又はその塩の形で存在し、特にアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩特にナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩が好ましい。

特公昭39-18184号公報にはトリアジンの縮合成分として3-アミノベンゼン- β -スルファートエチルスルフォンや4-アミノベンゼン- β -スルファートエチルベンゼンを用いた染料が記載されているが、本発明の反応性アントラキノ化合物は対応するそれ等の染料に較べて溶解性がよく、セルローズ親和性が低く、未固着染料の除去が容易であり、洗濯回数にすぐれ、プリントの場合白濁汚染性がよい等の特徴を持っている。

式(1)で示される反応性アントラキノ化合物は反応染料の一般的な合成法で得られるが、有利に製造する方法は次の方法である。すなわち



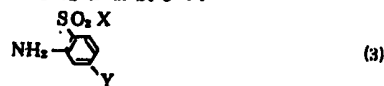
る。

次に式(3)で表わされる化合物としては例えば次のものがある。

アニリン-2- β -スルファートエチルスルフォン、5-クロルアニリン-2- β -スルファートエチルスルフォン、5-スルホアニリン-2- β -スルファートエチルスルフォン、アニリン-2- β -チオスルファートエチルスルフォン、5-クロルアニリン-2- β -チオスルファートエチルスルフォン、5-スルホアニリン-2- β -チオスルファートエチルスルホン、アニリン-2- β -ホスファートエチルスルホン、5-クロルアニリン-2- β -ホスファートエチルスルフォン、5-スルホアニリン-2- β -ホスファートエチルスルフォン、アニリン-2-ビニルスルフォン、5-クロルアニリン-2-ビニルスルフォン、5-スルホアニリン-2-ビニルスルホン、アニリン-2- β -クロルエチルスルフォン、5-スル

(式中 $R_1, R_2, R_3, R_4, P, m, n$ は前記と同じ意味を有する。)

で表わされる化合物及び式



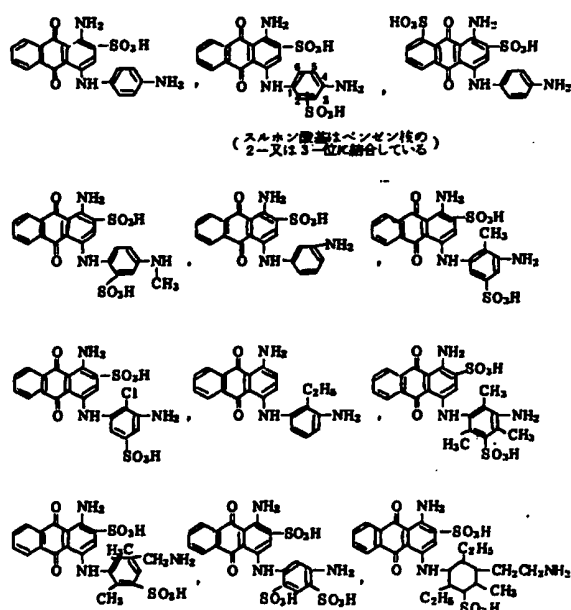
(式中 X, Y は前記と同じ意味を有する。)

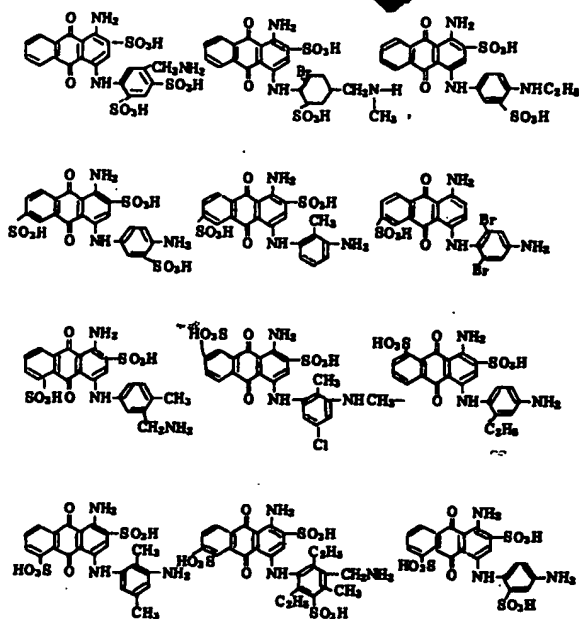
で表わされる化合物及び 1, 3, 5-トリクロルトリアジンを任意の順序で縮合させる方法により製造する事が出来る。

上記の方法において式(2)で表わされる化合物と 1, 3, 5-トリクロルトリアジンの縮合反応、または式(3)で表わされる化合物と 1, 3, 5-トリクロルトリアジンの反応は好ましくは水媒体中 0~10℃、pH 4~7 で行わせることができる。また式(2)で表わされる化合物と 1, 3, 5-トリクロルトリアジンの縮合生成物と式(3)で表わされる化合物との縮合または式(3)で表わされる化合物と 1, 3, 5-トリクロルトリアジンの縮合生成物と式(2)で表わされる化合物との縮合は好ましくは 20~50℃、pH 4~7 で行わせることができ

ホアニリン-2- β -クロルエチルスルフォン。

次に式(2)で表わされる化合物としては例えば次のものがある。





本発明による新しい反応性アントラキノ化合物は天然、及び合成繊維、例えば羊毛、絹、ポリアミド、木綿、ビスコース、レーヨン、再

下に10～60分間染色した後に、酸結合剤を添加し、更に30～100℃加温下に20～60分間染色を行う。この場合に酸結合剤は最初から染浴中に加えてもよいし、又中性で染色後に酸結合剤と無機塩を含む別浴を用いて染料の固着を行う事も出来る。

又本発明方法を連続染色或いは半連続染色の様な比較的浴比の小さい染色処理に適用する場合には、染浴を通常、染料、酸結合剤、浸透剤及び必要に応じて尿素を加えて仕立て、繊維をその染浴に短時間浸漬後、絞ってそのまゝ室温又は加温下に放置するか、或いは短時間蒸熱又は乾熱処理する。場合によっては予め繊維を酸結合剤の溶液をもって浸漬した後、中性染浴でパッドしてもよく、又中性染浴でパッドした繊維を無機塩で混和させた酸結合剤の溶液を用いて処理し放置又は蒸熱又は乾熱処理してもよい。更に本発明方法を擦染処理に適用する場合は、通常アルギン酸ナトリウム又はエマルジョン糊などを元糊とし、これに染料、酸結合剤及び尿

生セルローズ繊維、及び皮革を染色できるが、特にセルローズ性繊維を染色するのに好適である。

本発明の染色方法に用いられるセルローズ繊維としては木綿、麻、ビスコース人絹、ビスコースフ、ベンベルグ等のセルローズ繊維及びそれらの混紡、交織、交織品を挙げる事が出来る。

本発明による染色はセルローズ系繊維に対し有利には常法の浸染、又は擦染、パディング染法により広範囲に適用し得る。

染色に際して使用される酸結合剤としては例えば炭酸水素ナトリウム、メタ燐酸ナトリウム、燐酸三ナトリウム、オルソ又はメタ燐酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどである。

本発明方法をパッチ式浸染の様な比較的浴比の大きな染色処理に適用する場合には染浴を通常無機塩例えば塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムと染料によって仕立て、20～130℃加温

素などを加えた色糊を繊維に印擦し、次いで中間乾燥して蒸熱又は乾熱処理するか、又はそのまゝ常温又は加熱下に放置して染料を固着させる。

必要に応じて予め酸結合剤溶液を含有させた繊維に中性の色糊を印擦した後に放置又は蒸熱又は乾熱処理を行ってもよく、又中性の色糊を印擦した繊維を、無機塩で飽和させた酸結合剤を含む溶液を用いて処理し、放置又は蒸熱又は乾熱処理を行う事もできる。このような浸染、パディング染色又は擦染処理により着色した繊維を水洗し、必要に応じて界面活性剤を含む溶液により熱浴ソーピングを行う。

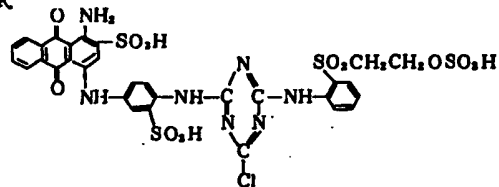
本発明のアントラキノ化合物は新規であり高固着率、高ビルドアップ性で高い色濃度の耐光堅牢度のよい青色染色物が得られる。又水、洗濯堅牢度及び塩素水堅牢度にすぐれ、浸染の場合、比較的低温から高温迄広い温度範囲に亘って染色出来、又擦染糊、パット浴の染料安定性がよく、擦染、連続染の場合蒸熱又は乾熱時間

の変化による染色濃度の変動が少ない。

次に実施例について本発明を説明するが、本発明はこれのみに限定されるものではない。実施例中、部は重量部を表す。

実施例 1.

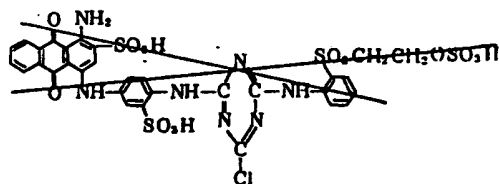
式



で表わされる染料（極大吸収波長：615 mμ）3部、塩化ナトリウム50部、水1000部を用いて染浴を仕立て、この染浴に50部の木綿メリヤスを浸漬し40℃で30分間処理した後、硫酸三ナトリウム15部を添加し、引続いて60分間同温度で染色を行う。次いで水洗後、アニオン系活性剤2部を含む水溶液1000部を用い95～100℃で10分間ソーピングを行い、水洗、乾燥する事により、高い固着率を有

し、耐光堅牢度、洗濯堅牢度及び耐水堅牢度に優れた鮮明青色の染色物が得られる。

なお上記の染料は以下のように製造した。



塩化シアヌル3.6部をアセトン32部中に溶解した溶液を攪拌下、水20部中に注加し懸濁液を調製した。

5℃以下に維持しながら、4.48体積分の濃度のアニリン-2-β-スルファートエチルスホンの硫酸溶液、125部を当懸濁液中に注加した。その後10℃以下で10%ソーダ灰水溶液を滴下して弱酸性を維持しながら18時間反応した。後、反応液を45℃まで昇温し、同温度で7.82部の1-アミノ-4-(4'-アミノフェニルアミノ)-アントラキノ-2,3-ジスルホン酸を中性にとかした溶液を一度に添

加した。そして混合物のpH値を弱酸性に維持しながら45℃で1時間反応した。縮合反応が終了した時、温度を25℃に調節し、そして得られた上記式の染料を塩化ナトリウムで塩析した。得られた染料結晶をろ別し、真空中で45℃において乾燥した。

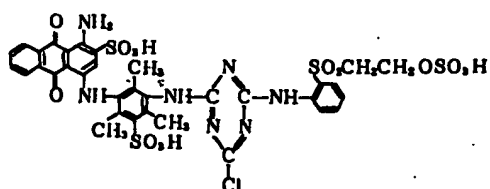
表1に記載の構造の染料を実施例1の方法で染色すると同様な性質を持った染色物が得られる。

表 1

実施例 No.	染料	色相
2		青色
3		青色

4		青色
5		青色
6		青色
7		青色

実施例 8.



で表わされる染料(極大吸収波長: 592 mμ) 60部、5多アルギン酸ナトリウム500部、尿素150部、還元防止剤10部、炭酸ナトリウム20部、水260部より成る色糊1000部を調製し、スフセスリンに印染し、60℃で乾燥後、130℃の過熱蒸気中で4分間蒸熱処理を行った。このものを水洗し、次いでアニオン系活性剤2部を含む水溶液1000部でソーピングを行い、水洗—乾燥した。得られた染料物は耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた鮮明な赤味がかった青色の染料物であり、白濁汚染性も良好であった。表2に記載の構造の染料を実施例2の方法で染染すると同様な性質を持った染色物が得られる。

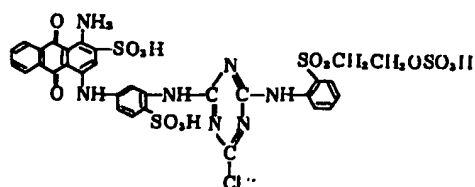
表 2

No.	染料	色相
9		赤味がかった青色
10		"
11		青色
12		"

13		青色
14		"
15		赤味がかった青色
16		"

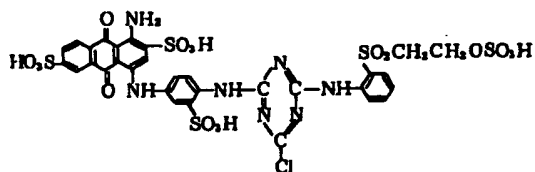
17		赤味がかった青色
18		青色
19		"

実施例 20



で表わされる靑染料(極大吸収波長: 598 mμ) 0.5, 1.5 及び 3.0 部に対して各々無水硫酸ナトリウム 60 部及び水 1000 部を用いて 3 種の染浴を仕立て、この染浴に 50 部のスパンレーヨンを浸漬し 40℃ で 20 分間処理した後、炭酸ナトリウム 20 部を添加し、次いで 20 ~ 30 分間で 80℃ まで昇温し、40 分間同温度で染色を行う。次いで実施例 1 と同様に水洗ーソーピングー水洗ー乾燥する事により、高いビルドアップ性を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた鮮明な青色の染色物が得られる。

実施例 21



で表わされる(染料) 極大吸収波長: 600 mμ) 3.0 部、尿素 100 部、無水硫酸ナトリウム 10 部、

14 磷酸三ナトリウム 9 部、(38° Be) 水酸化ナトリウム水溶液 7 部、水 844 部より成るパッド浴 1000 部で木綿サテンをパッドし絞り率 60% に絞り巻上げ、プラスチックフィルムでカバーして室温で 12 時間放置する。次いで実施例 8 と同様に水洗ーソーピングー水洗ー乾燥する事により、高い固着率を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた鮮明な青色の染色物が得られる。

表 3 に記載の構造の染料を実施例 20 の方法で染色すると同様な性質を持った染色物が得られる。

表 3

No.	染料	色相
22		青色

23		青色
24		
25		
26		
27		

実施例 28

実施例 1 の染料 3 部、磷酸三ナトリウム 2 部、水 1000 部を用いて染浴を仕立て、この染浴に 50 部のナイロンジャージを浸漬し 40℃ で 10 分間処理した後、酢酸 2 部を添加し、次いで 30 分間で 100℃ まで昇温し、50 分間同温度で染色を行う。次いで水洗、乾燥する事により、高い固着率を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた鮮明な青色の染色物が得られる。

実施例 29

実施例 8 の染料 30 部、水 970 部より成るパッド浴 1000 部で木綿サテンをパッドし絞り率を 60% に絞り、乾燥を行う。引続いて水酸化ナトリウム(固形) 10 部、塩化ナトリウム 300 部より成るパッド浴 1000 部でパッドし、飽和蒸気で 20 ~ 60 秒間蒸熱処理を行う。次いで実施例 1 と同様に水洗ーソーピングー水洗ー乾燥することにより、高い固着率を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優

れた鮮明な赤味がかった青色の染色物が得られる。

実施例 30

次表の様なパッド浴を調製する。

実施例 21 の染料	X 部	尿 素	50 (X=10 の場合) 100 (X=30 の場合) 150 (X=60 の場合) 部
アルギン酸ナトリウム	1 部	炭酸ナトリウム	20 部
還元防止剤	3 部	水	917 (X=10 の場合) 847 (X=30 の場合) 767 (X=60 の場合) 部

[X は 10、30 及び 60 を表し、還元防止剤はポリミン Lnew (日本化薬製) を使用。]

この浴に無シルケット綿ブロードをパッドし、マシニングで絞り率 60% に絞り、100℃ で 3 分間乾熱処理を行う。次いで水洗後、アニオン系活性剤 2 部を含む水溶液 1000 部を用い 95～100℃ で 10 分間ソーピングを行い水洗、乾

燥することにより、高いビルドアップ性を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた鮮明な青色の染色物が得られる。

実施例 31

実施例 20 の染料 30 部、水 970 部より成るパッド浴 1000 部で木綿ギャバジンをパッドし絞り率を 60% に絞り、乾燥を行う。引続いて炭酸ナトリウム 20 部、無水炭酸ナトリウム 80 部、水 1000 部を用いて仕立てた染浴にて、80℃ で 60 分間ジッカー染色を行う。次いで水洗後、アニオン系活性剤 2 部を含む水溶液 1000 部を用い 95～100℃ で 10 分間ソーピングを行い水洗、乾燥することにより、高い固着率を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた鮮明な青色の染色物が得られる。

実施例 32

次表の様な色糊を調製する。

実施例 8 の染料	X 部	重 量	20 部
5% アルギン酸ナトリウム	500 部	還元防止剤	10 部
尿 素	100 部	水	370-X 部

[X は 10、30 及び 80 を表し、また還元防止剤はポリミン Lnew (日本化薬製) を使用。]

上記色糊でシルケット木綿ニットに印染し 60℃ で 10 分間乾燥し、100℃ の飽和蒸気中で 10 分間蒸熱処理した後水洗した。次いでアニオン系活性剤 2 部を含む水溶液 1000 部を用い 100℃ で 10 分間ソーピングし、水洗—乾燥することにより、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた鮮明な赤味がかった青色の染色物が得られた。この染色物のビルドアップ性は良好であった。又この染色のステーミング時間を 2.5 分、5 分、10 分、20 分と変えても、この染色物は濃度変動が少い。

実施例 33

実施例 20 の染料 60 部、5% アルギン酸ナ

トリウム 500 部、尿素 100 部、還元防止剤 10 部、水 330 部より成る色糊 1000 部を調製し、木綿サテンに印染し、60℃ で乾燥後、フィキサー RC (米山薬品工業製) 浴にて 95℃ で 3～15 秒間処理を行う。次いで実施例 31 と同様に水洗—ソーピング—水洗—乾燥することにより、高い固着率を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れ、白濁汚染の良好な鮮明青色の染色物が得られる。

実施例 34

木綿ブロードを (38°Be) 水酸化ナトリウム水溶液 35 部、尿素 20 部、水 945 部より成るパッド浴 1000 部でパッドし絞り率 80% に絞り乾燥した。次いでこの布に実施例 21 の染料 30 部、5% アルギン酸ナトリウム 500 部、尿素 100 部、還元防止剤 10 部、水 360 部より成る色糊で印染し乾燥した後、150℃ で 3 分間乾熱処理を行った。このものを水洗、アニオン系活性剤を含むソーピング浴で 100℃ で 10 分間ソーピングし、水洗、乾

昭和55年11月20日

燥した。

得られた染色布は高い固着率を有し、各種堅牢度に優れた鮮明青色の染色物である。

特許出願人 日本化薬株式会社

特許庁長官 島 田 孝 樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年特許願第115948号

2. 発明の名称

反応性アントラキノン化合物を用いる天然又は合成繊維の染色法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区丸の内一丁目2番1号

(408) 日本化薬株式会社

代表者 取締役社長 近 藤 潤 三

4. 代理人

東京都千代田区丸の内一丁目2番1号

日本化薬株式会社内

(6126) 弁護士 竹 田 和 彦

5. 補正命令の日付

(自 発)

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

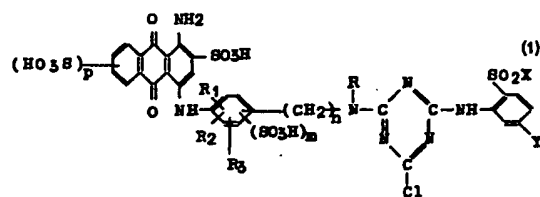
別紙の通り

補 正 の 内 容

- (1) 明細書の特許請求の範囲の記載を以下のように訂正する。

「2. 特許請求の範囲

(1) 遊離酸の形で式

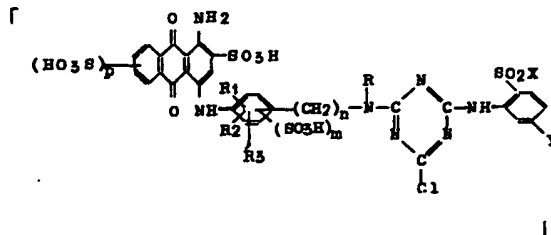


(式中 R_1, R_2, R_3 は H , CH_3, C_2H_5, OCH_3 又はハロゲンを表わし、 R は H , CH_3 又は C_2H_5 を表わし、 X は β -スルファートエチル、 β -チオスルファートエチル、 β -ホスファートエチル、 β -クロルエチル又はビニルを表わし、 Y は H , Cl 又は SO_3H を表わす。

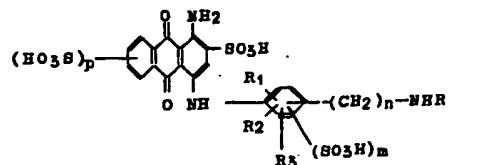
p は 0 又は 1、 m は 0、1 又は 2、 n は 0 又は 1 を表わす。)

で表わされる反応性アントラキノン化合物を用いることを特徴とする天然又は合成繊維の染色又は染色法」

- (2) 明細書第2頁5行の構造式を以下のように訂正する。



- (3) 同第3頁最下行の構造式を以下のように訂正する。



以 上